

25. 安価な燃料電池と地域の廃棄物を用いた発電

学校法人 静岡理工科大学 静岡北高等学校
科学部水質班

本研究の目的は河川や湖沼の水に含まれる有機物を燃料にできる安価なアルカリ型燃料電池 (AMFC) を開発することにより、水中の有機物の除去と発電を両立する方法を構築する。

本校では巴川の水質調査を行っている。麻機遊水地 (以降は麻機池) は巴川の上流に位置していて、総面積は 86ha である。巴川水質調査データにおいて 2001 年の COD 値から、上流と下流で 1 ヶ所ずつ有機物起因の汚染源があった。近年では、下水道や浄化槽の整備地域の拡大によって 2014 年の COD の値は改善が見られた。しかし、硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 濃度は、2001 年のデータでは下流に行くに従い、流量の増加等も加わり、駿河湾に流出するまでに大幅な濃度の低下が見られたが、2014 年のデータでは麻機池がある上流から大幅な増加がみられ、駿河湾に到達しても濃度は 2001 年の 3~10 倍になっているため、上流の麻機池は今後、巴川流域における最大の汚染源になる可能性がある。

本校水質班では昨年までの研究で、河川や湖沼の水に含まれる有機物の除去に HT が利用できることが分かった。今年度の研究では、河川や湖沼の水に含まれる有機物を燃料に除去と発電が行えるものとして燃料電池に注目し、燃料電池の開発を以下の 3 つの班を編成し製作に取り組んだ。

- 1 班 安価な材料を用いて燃料電池のボディおよび陰イオン交換膜を作製する。
- 2 班 安価な触媒を探して、負極を作製する。
- 3 班 安価な触媒を探して、正極を作製する。

1 班では、燃料電池のボディの構造はシンプルであるため、すぐに目途が立ったのだが、陰イオン交換膜の代替になるものを探すのに苦労した。セロハンやポリビニルアルコール (PVA) 等で発電実験を行ったがうまくいかず、ネオセプタ (株式会社アストム社製の陰イオン交換膜) で実験を行ってみると、AMFC の普及が進まない大きな原因のひとつが実用的な陰イオン交換膜が開発できないということが分かった。実験を行っていくうちに AMFC のセパレータとして PVA を用いた時、短時間ではあるが、発電ができたことから、「PVA をベースの素材とした陰イオン交換膜の作製」が研究テーマ 1 になった。

2 班では、先行研究から第 8~10 属の遷移金属である鉄、ニッケル、コバルトが負極の触媒として適することを知りこれらを混合してメッキ溶液をつくり、ステンレス板に電解メッキを行い、エタノールやグルコースを燃料として発電実験を繰り返した結果、どの組み合わせでもある程度発電は観測されたことから、「河川や湖沼に水に含まれる有機物を酸化して発電および除去ができる電極の開発」が研究テーマ 2 になった。

3 班では、備長炭を正極に用いたとき、弱いながらも、酸素を還元する傾向を得たため、「簡易な化学的な処理を行った備長炭を用いた燃料電池の空気極の開発」が研究テーマ 3 になった。

上記の研究テーマ 1~3 の取り組んだ結果、「河川や湖沼の水に含まれる有機物を燃料にできる安価なアルカリ型燃料電池を開発することにより、水中の有機物の除去と発電が両立する方法の構築」に成功した。

1 PVA をベースの素材とした陰イオン交換膜 (AEM) の作成

陰イオン交換能力の定量できる装置の準備

最初に立てた研究計画は「PVA に何かを混合して、製膜を行い、燃料電池で発電させて、電力が大きくなるかどうか検証する」だった。しかしサンプルをいくつか試しても違いがみられなかった。そこで、AMFC の仕組みに戻って「陰イオンが移動して、陽イオンが移動しない」ことを定量化することを考えた。

(1) 電気透析を利用して陰イオン交換能力を測定する実験セットの作成

厚さ 0.2 cm のアクリル板を用いて、2 つの水槽（底面は 4 cm × 9 cm、2 つの側面は 4 cm × 10 cm、1 つの側面は 9 cm × 10 cm、1 つの側面は 9 cm × 13 cm）を製作した。2 つの水槽の 9 cm × 13 cm の面に直径 6 cm の穴を開け、自作したパッキンを片方の容器にのみ接着した。実験は、9 cm × 13 cm の面に隔膜をクリップ、洗濯バサミ、ネオジム磁石を用いて圧迫して固定した後、隔膜を挟むように、4 cm² の白金電極を陽極に 4 枚と陰極に 4 枚使用し、陽極と陰極の距離を 0.5 cm に固定した。

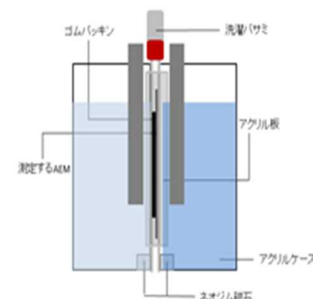


Fig. 1 電気透析を用いた実験装置

ア 実験 A

陽極槽に 500 mL の NaCl 溶液 (8.6 mM) に KNO₃ が 10 mM になるように調整した試供水 1 を入れ、陰極槽に 500 mL の NaCl 溶液 (8.6 mM) を試供水 2 として入れた。陽極と陰極間の電圧を 4 V とした所、25 mA ((2)の実験の約 50 倍) の電流が流れた。この条件で電気透析を行い、30 分間後の陰極槽の K⁺ のイオン濃度を計測した。

イ 実験 B

陽極槽に試供水 2 を、陰極槽に試供水 1 を入れ、上述した方法で電気透析を行い、30 分間後の陽極槽の NO₃⁻ のイオン濃度を計測した。

使用した隔膜に陰イオン交換能力があれば、実験 A における K⁺ のイオン濃度は低く、実験 B における NO₃⁻ のイオン濃度は高い結果を得る。

(2) 陰イオン交換膜の開発

PVA と混合させる陽電荷をもつ物質として、鉄イオン、陰イオン交換樹脂、アルミナなど、様々なものを試した結果、最終的に、オキソ酸であるモリブデン酸を混合することで、陰イオン交換膜を作成することができた。

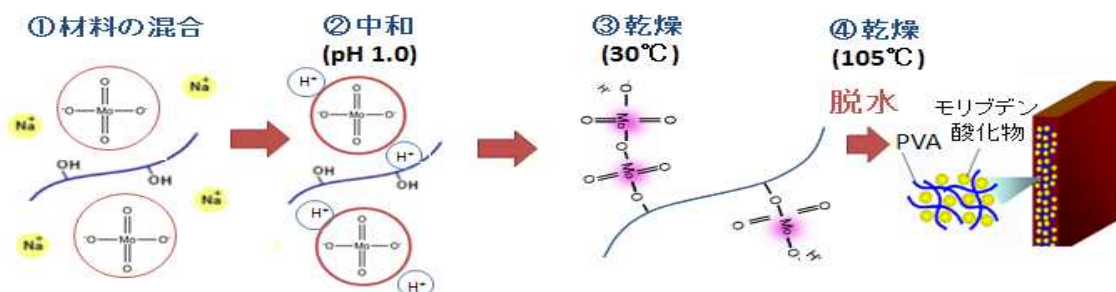


Fig. 2 Mo-PVA 膜の製作プロセス

イオン交換能力の検証は(1)の実験装置と試供水を用い、移動したイオンの割合を算出した。比較として、モリブデン PVA 膜を 10mM のアルカリ溶液（水酸化ナトリウムで調整）に浸けて、表面の溶液を十分に除去した後に、電気透析を行った結果を掲載する。

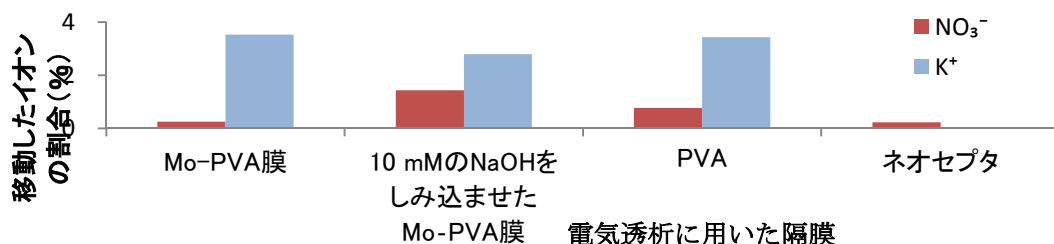


Fig. 3 自作した実験装置を用い、Mo-PVA 膜のイオン交換能力を測定したグラフ

モリブデン酸 PVA 膜はかなり性能の良い陽イオン交換膜であることが分かった。しかし、酸による中和や洗浄を行っているため、Na⁺と K⁺との陽イオン交換の可能性はないため、PVA 内部に固定されたモリブデン酸化物の対イオンであるプロトンが、陽イオン交換を起こしている可能性を考えた。また、10mM の NaOH を染み込ませて、膜内部の pH をわずかに上昇された結果は、陰イオン交換が促進された結果であった。これは、PVA とモリブデン酸化物のそれぞれの複数の性質の組み合わせによって促進されたと考えられるため、現状では不明である。しかし、希薄なアルカリ溶液を染み込ませただけで、優れた陽イオン交換膜がほどほど優れた陰イオン交換膜になることは、モリブデン PVA 膜の特性であることが分かった。

2 有機物を酸化して発電および除去ができる負極電極の開発

AMFC は構造がシンプルであり、現在、燃料電池の主流となっている陽イオン交換型と比較して、AMFC はアルカリ雰囲気での使用であるため、酸化物等の安価な電極触媒を利用することができること、常温で稼働すること等の利点がある。先行研究から第 8~10 属の遷移金属である鉄、ニッケル、コバルトが負極の触媒として適することを知り、これらを混合して、メッキ溶液をつくり、ステンレス板に電解メッキを行い、エタノール等を燃料として、発電実験を繰り返した。この予備実験から、ニッケルイオンと鉄イオンの混合液によるメッキをステンレス板に行うことによって、上記の目的を達成する電極が開発できると判断した。

(1) 負極電極の作製方法

長さ 8.5cm×幅 3cm×厚さ 0.05cm のステンレス板を電極材料とした。このステンレス板の先端の 3cm×3cm の部分に以下の処理を行った。

ア メッキの前処理

2M の塩酸 (80mL) に L-アスコルビン酸 (4mmol) を加えた溶液にステンレス板を 30 分間浸け、ステンレス板表面の不導体層を除去した。

イ メッキ液の調製

Ni(NO₃)₂・6H₂O (4mmol)、[Fe(H₂O)₆](NO₃)₃・3H₂O (4mmol)、クエン酸 (4mmol)、L-アスコルビン酸 (4mmol) を 40mL のイオン交換水に加え、ニッケルイオンと鉄イオンのモル比が 1 : 1 のメッキ液を調製した。比較として、ニッケルイオンと鉄イオンのモル比が 1 : 0、2 : 1、1 : 2 のメッキ溶液を調製した。

ウ メッキの方法

アの方法で前処理したステンレス板を（イ）のメッキ液に入れ、ステンレス板を陰極、陽極を白金電極として、6Aの電流を30分間流して、電解メッキを行った。

作製した負極電極の性能テストは簡易なAMFCを用いて行った。
使用したAMFCの構造はFig. 4に示した。

負極のテストは負極と正極間に1kΩの抵抗を入れた回路をつくり、通電させた際の電圧を測定して実施した。

比較として、メッキを行っていないステンレス板を負極として用いた。通常の燃料電池では、白金が燃料を酸化する触媒としてよく用いられているため、本実験は、どれだけ白金電極に作製した負極の結果が迫れるかを指標として設定していたが、実験の結果、得られた電圧の大きさは、ニッケル・鉄メッキを実施したステンレス電極>ステンレス電極>白金電極の順になった。

本実験では、燃料をエタノールとし、アルカリ雰囲気下で、燃料を酸化させた。その際、白金よりもステンレス電極の方がエタノールを酸化する傾向が大きかったため、有機物を酸化させる触媒として鉄またはニッケルが有効であることが分かった。ニッケルイオンと鉄イオンのモル比を1:1に調製したメッキ液を用いて作製した負極を用いた場合に最大の電圧を得たことは、ステンレス板表面に形成された鉄とニッケルの合金の微粒子層が有機物の酸化を促進する効果が高いことを支持しており、メッキ表面も一番滑らかであったため、「ニッケル原子と鉄原子が交互に並んだ合金による微粒子が形成されたときに、触媒活性が高くなる」という仮説を得た。

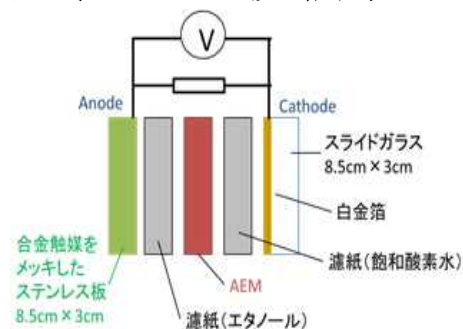


Fig. 4: AMFCの構造

3 備長炭から安価に製造できる酸素還元触媒の開発

3 班は安価な材料で正極を作製する担当だった。様々な材料を試す中で、備長炭を正極に用いたとき、弱いながらも、酸素を還元する傾向を得た。3 班では次の方法を用いて正極の作製を行った。12gのメラミンと8gのホウ酸を90℃に加熱した1Lのイオン交換水に溶解させた。この溶液に12gの備長炭の粉を投入した後、よく攪拌し、溶液全体に備長炭粉末が拡散したことを確認後、加熱を止め、8時間攪拌を継続した。攪拌を止め、デカンテーションによって灰色の沈殿物を回収した。メラミンは熱水によく溶けるが、温水や冷水には不溶であり、ホウ酸は100度の熱湯に対する溶解度は水100mLに対して37.9gであるため、溶解の水温を自然放熱させることによって、備長炭の表面でホウ酸とメラミンの析出が起きたと判断した。

この過程で製造した混合物をアルミナ製のつぼに入れ、蓋をして800℃で2時間加熱した後、乳鉢で粉砕し、更に1050℃で2時間加熱し、灰黒色の粉末を得た。

この過程で作製した触媒1gと活性炭0.5g、炭素繊維の粉末0.5gを乳鉢ですりつぶしながら混合した後、50mLのPVA溶液(1.2質量%)に入れ、よく攪拌し、溶液全体に粉末が拡散したことを確認後、素早くポリエチレン製の型(14cm×14cm)に流し込み、30℃で24時間乾燥して水分を除去した後、180℃でPVAを熱重合させて正極を作製した。

製作した正極の性能テストは簡易な燃料電池を用いて行った。

窒素だけをドーブした備長炭とドーブしていない備長炭を比較すると、生じた電圧は30倍になった。更に、ホウ素と窒素をドーブした備長炭は、ドーブしていない備長炭と比較すると80倍、窒素だけドーブした備長炭と比較すると2.4倍の電圧を得られ、白金と比較してみると、窒素をドーブした備長炭は2倍、ホウ素と窒素をドーブした備長炭は4.5倍の電圧を得たことから、備長炭をベース作製した触媒はAMFC用の酸素還元触媒として使用できる可能性を得た。

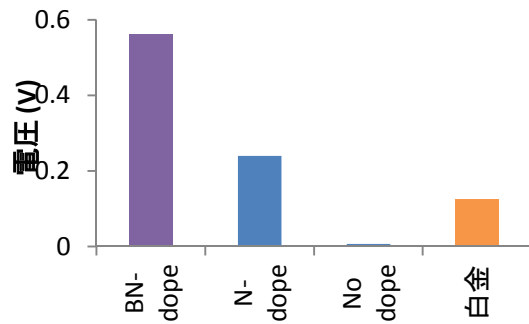


Fig. 5 AMFC による発電で生じた電圧

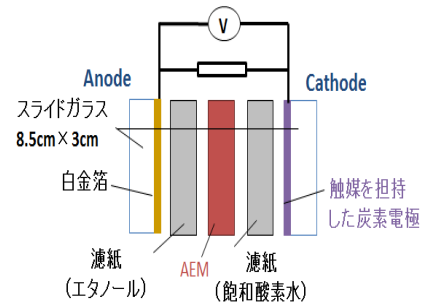


Fig. 6 正極のテストに用いた AMFC の構造

本研究では、「湖沼や河川の水に含まれる有機物を燃料にして発電できる AMFC を開発したことにより、有機物を電気エネルギーに変換することによって有機物の除去ができる方法の基礎の構築」に成功した。

本研究で開発した AMFC は、AEM、負極、正極の 3 つの要素で構成される。

AEM 開発においては、イオン交換膜の性能が 30 分間で定量できる実験装置と試供水を自作および調整し、それらを活用して、陰イオン交換能を有する物質や陽電荷を有する物質を混合した膜の性質の変化を定量することを繰り返し、最終的には、「PVA とモリブデン酸化物による有機-無機ハイブリット素材による膜の開発」に至った。この膜は、PVA 膜と同等のしなやかさを持ちつつ、耐久性が高い。更に、通常は陽イオン交換能力を持つが、希薄なアルカリ溶液を浸み込ませると陰イオン交換膜として使用できる。

負極開発においては、ニッケルイオンと鉄イオンのモル比を 1:1 に調製したメッキ液を用いて作製したステンレス製電極を AMFC の負極に用いると白金を負極に用いた場合より有機物を酸化できる可能性を得た。

正極開発においては、備長炭がグラファイトである可能性を得たこととメラミンとホウ酸の熱分解の温度が比較的低温の近い温度で起きることに注目して、ホウ素と窒素をグラファイトにドーピングする簡易な方法を開発し、その方法で作製した炭素触媒を担持した電極を AMFC の正極に用いると白金を正極に用いた場合より酸素を還元できることを示した。

更に、本研究で開発した AMFC は HT によって捕集した有機物を燃料にできることが分かったため、本研究で開発した AMFC は水中の有機物や地域で排出される有機物の除去や処分と有機物を燃料にした発電ができることが明らかになった。

4 今後の課題

開発した AMFC のベンチモデルを作製し、AEM と触媒の耐久性と持続性をテストする。同時に HT によって回収される有機物がどんな有機物なのかを検証する。麻機池の水や茶飲料の溶液から HT を用いて有機物を捕集すると、溶液の吸光度のうち、紫外線領域 (260~400nm) の吸光度が減少する傾向を得ており、この吸光領域はポリフェノールのような芳香族特有のものであるため、HT によって吸着される有機物はアニオン性芳香族であると考えている。HT に吸着する有機物がある程度特定できた段階で、HT を用いた有機物の捕集と AMFC による発電が一体化した装置を開発する。

5 謝辞

静岡北高等学校の巴川水質調査活動 19 年間のデータを巴川流域における最大の汚染源が麻機遊水地であることを示すための資料として、使用させて頂きました。先輩方に深く感謝します。